



⁽¹⁹⁾ **SU** ⁽¹¹⁾ **1 706 174** ⁽¹³⁾ **A3**
⁽⁵¹⁾ МПК⁶ **C 07 D 209/48**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ СССР

(21), (22) Заявка: 4648605/04, 08.02.1989

(46) Дата публикации: 10.10.1995

(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N 1648054, 1648055, кл. C 07C143/80, 1987.

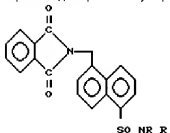
(71) Заявитель:
Институт биохимии АН ЛитССР,
Институт молекулярной генетики АН СССР

(72) Изобретатель: Недоспасов А.А.,
Палайма А.И., Бутенас С.Ю., Баранаваскас Г.Ю.

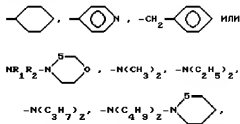
(73) Патентообладатель:
Институт биохимии Литовской АН

(54) N-ЗАМЕЩЕННЫЕ 5-ФТАЛИМИДОНАФТАЛИН-1-СУЛЬФАМИДЫ В КАЧЕСТВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОНАФТАЛИНСУЛЬФАМИДОВ

(57) Изобретение относится к гетероциклическим соединениям, в частности к N-замещенным 5-фталимидонафтилин-1-сульфидам Ф-пы, где R₁-H



R₂ -алкил C₁, C₂, C₄, C₅, C₈



которые могут быть использованы в качестве полупродуктов для получения N-замещенных аминаонафталинсульфамидов. Цель выявления новых промежуточных соединений. Получение ведут переводом фталимидонафталинсульфамидов в аминаонафталинсульфамиды действием гидразингидрата в органическом растворителе 3 табл.

SU 1706174 A3

SU 1706174 A3



(19) **SU** (11) **1 706 174** (13) **A3**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 07 D 209/48**

STATE COMMITTEE
 FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4648605/04, 08.02.1989

(46) Date of publication: 10.10.1995

(71) Applicant:
 Institut biokhimii AN LitSSR,
 Institut molekularnoj genetiki AN SSSR

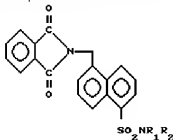
(72) Inventor: Nedospasov A.A.,
 Palajma A.I., Butenas S.Ju., Baranauskas G.Ju.

(73) Proprietor:
 Institut biokhimii Litovskoj AN

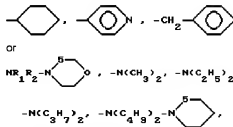
(54) **N-SUBSTITUTED 5-PHTHALIMIDONAPHTHALENE-1-SULFAMIDES AS SEMIPRODUCTS FOR SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED AMINONAPHTHALENESULFAMIDES**

(57) Abstract:

FIELD: heterocyclic compounds.
 SUBSTANCE: product: N-substituted
 5-phthalimidonaphthalene-1-sulfamides of the
 formula



where R₁ H; R₂ alkyl C₁, C₂, C₄, C₅, C₆.



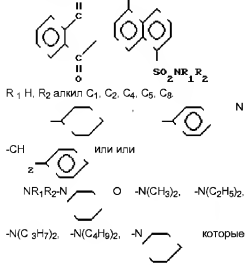
Synthesis is carried out by conversion of
 phthalimidonaphthalenesulfamides to
 aminonaphthalenesulfamides by action with
 hydrazine hydrate in organic solvent.
 Synthesized compounds can be used as
 semiproducts for synthesis of N-substituted
 aminonaphthalenesulfamides. EFFECT:
 detection of new intermediate compounds. 3 tbl

A3 4 1 7 0 6 1 7 4 S U

S U 1 7 0 6 1 7 4 A 3

Изобретение относится к производным
аминоафталинсульфокислот, конкретно к
замещенным
5-фталимидонафталин-1-сульфамидам 1
общей формулы

где



могут быть использованы в химической
промышленности для получения
N-замещенных
5-аминоафталин-1-сульфамидов или их
солей.

Целью изобретения является
удешевление синтеза конечных продуктов и
расширение ассортимента веществ для
создания аналитических наборов.

Пример 1 Пиридиниевая соль
5-фталимидонафталин-1-сульфокислоты.

223 г (1 моль) технической
5-аминоафталин-1-сульфокислоты и 148 г (1
моль) фталевого ангидрида кипятят в 1 л
пиридина. Через 1 ч начинает выпадать
осадок. Кипятят еще 3 ч, оставляют при
комнатной температуре на 20 ч. Выпавший
осадок отсасывают, промывают пиридином,
потом водой. Высушивают при 100°C и
перекристаллизовывают из воды. Получают
335 г аналитически и хроматографически
чистого продукта (выход 82%) с т.пл
280-282 °C, R_f 0,50 (алуфол бутанол-уксусная
кислота-вода 4:1:2).

Найдено, C 63,96; H 3,74; N 6,68; S 6,96
 $C_{23}H_{16}N_2S_2O_4$
Вычислено, C 63,88; H 3,73; N 6,48; S 7,41

Пример 2
5-фталимидонафталин-1-сульфонилхлорид
86,5 г (0,2 моль) пиридиниевой соли
5-фталимидонафталин-1-сульфокислоты и
120 г пятихлористого фосфора заливают 800
мл четыреххлористого углерода и кипятят 5 ч.
При пониженном давлении упаривают
сначала растворитель, а потом
образовавшуюся в ходе реакции хлорид
фосфора. Содержимое колбы вытряхивают в
5 л ледяной воды и через 1 ч отсасывают
продукт. Промывают его водой, сушат на
воздухе в течение 20 ч, затем в
вакуум-экситаторе до постоянной массы.
Получают 71 г (выход 95%) аналитически,
хроматографически чистого целевого
продукта (при необходимости
перекристаллизовывают из толуола) с т. пл.
227-231°C, R_f 0,42 (алуфол; бензол)

Найдено, C 57,98; H 2,69; N 3,80; S 8,18;
Cl 9,05
 $C_{18}H_{10}NO_4SCl$

Вычислено, C 58,15; H 2,71; N 3,77; S
8,82; Cl 9,53.

Пример 3
5-Фталимидафталин-1-(N,N-пентаметилен)с
ульфамид.

11 мл (0,11 моль) пиперидина и 14 мл (0,1
моль) триэтиламина растворяют в 500 мл
ацетона, добавляют в течение 10 мин 37,1 г
(0,1 моль)

5-фталимидонафталин-1-сульфонилхлорида
и перемешивают при 20°C 4 ч. Ацетон
отгоняют при пониженном давлении, остаток
заливают 1 л воды и через 20 ч отсасывают
продукт, промывают водой, сушат,
перекристаллизовывают из метанола и
получают 38,5 г (выход 92%)
хроматографически чистого продукта с т.пл.
298-300°C, R_f 0,71 (алуфол, диэтиловый
эфир-бензол 1:1).

Найдено, C 65,51; H 4,86; N 6,40; S 7,09
 $C_{25}H_{20}N_2SO_4$

Вычислено, C 65,70; H 4,79; N 6,88; S 7,62
ИМР-спектр (δ м.д. ДМСО): 1,45 (CH₂);
3,13 (CH₂).

Пример 4.

5-Фталимидафталин-1-метилсульфамид,
15 мл (0,11 моль) 25%-ного водного
раствора метиламина и 14 мл (0,1 моль)
триэтиламина растворяют в 500 мл ацетона,
добавляют в течение 10 мин 37,1 г (0,1 моль)
5-фталимидонафталин-1-сульфонилхлорида,
перемешивают при 20°C 4 ч. Последующую
обработку, как в примере 3, т.пл.
194-196 °C, R_f 0,58 (силуфол, диэтиловый
эфир-бензол 1:1). Выход 93%

Найдено, C 62,28; H 3,89; N 6,80; S 8,25.
 $C_{19}H_{14}N_2S_2O_4$

Вычислено, C 62,29; H 3,85; N 7,64; S 8,75.
ИМР-спектр (δ м.д. ДМСО): 2,46 (CH₃)

Характеристики остальных соединений,
полученных по методике примеров 3 или 4,
даны в табл.1.

Пример 5
5-Аминоафталин-1-(N,N-пентаметилен)суль
фамид

4,20 г (0,01 моль)
5-фталимидонафталин-1-(N,N-пентаметилен)с
ульфамида заливают 50 мл метанола,
прикалывают 0,5 мл (0,01 моль)
гидразингидрата и кипятят 4,5 ч. Метанол
отгоняют, остаток экстрагируют 2x20 мл
кипящего хлороформа, экстракт упаривают и
остаток перекристаллизовывают из метанола.
Получают 2,85 г (выход 98%) целевого
продукта с т.пл 155-159°C, R_f 0,63
(хлороформ-этилацетат 1:1).

λ_{max} 257 nm (ϵ_{max} = 23600 л/см моль),
 λ_{max} 343 nm (ϵ_{max} = 4320 л/см моль),
 λ_{max} 360 nm (ϵ_{max} = 4000 л/см моль).

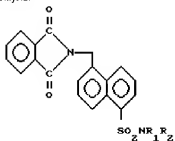
Условия снятия фталимидной защиты у
остальных соединений 1 и физико-химические
свойства замещенных 5-аминоафталин-1-
сульфамидов приведены в табл 2 и 3.

Таким образом, предлагаемый способ с
использованием в качестве промежуточных
соединений 1 позволяет удешевить процесс
за счет сокращения дорогостоящего
трифторуксусного ангидрида, сократить
стадийность и расширить ассортимент

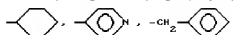
конечных 5-аминонафталин-1- сульфамидов.

Формула изобретения:

N-Замещенные
5-фталимидонафталин-1-сульфамиды общей
формулы

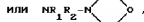


где R₁ H; R₂ алкил C₁, C₂, C₄, C₅, C₈.



5

или



-N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, -N(C₃H₇)₂, -N(C₄H₉)₂.

10



в качестве промежуточных для получения
N-замещенных аминафталинсульфамидов

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60






-4-

3 A 7 1 1 9 0 1 1 N U

S U 1 7 0 6 1 7 4 A 3

Таблица 1

Характеристики фталимидонафтилсульфамидов

Опыт	R ₁	R ₂	Температура плавления, °C	Выход, %	Брутто-формула	Данные элементного анализа, %			
						C	H	N	
1	H	C ₂ H ₅	251-254	97	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ SO ₄	63.24/63.15	4.21/4.24	7.40/7.35	
2	H	C ₆ H ₅	231-234	81	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ SO ₄	64.96/64.96	5.00/4.94	6.80/6.86	
3	H	<i>m</i> -C ₆ H ₄	287-288	93	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ SO ₄	64.94/64.94	4.96/4.94	6.89/6.86	
4	H	<i>p</i> -C ₆ H ₄	265-267	85	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ SO ₄	64.85/64.69	4.88/4.94	6.80/6.86	
5	H	C ₈ H ₁₁	155-157	92	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ SO ₄	65.54/65.39	5.26/5.25	6.67/6.63	
6	H	C ₆ H ₁₇	155-158	98	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ SO ₄	67.42/67.22	6.14/6.07	6.11/6.03	
7	H		270-273	94	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ SO ₄	66.41/66.34	5.11/5.10	6.53/6.45	
8	H		216-218	73	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ SO ₄	64.27/64.33	3.46/3.52	9.89/9.78	
9	H		239-240	94	C ₂₅ H ₁₈ N ₂ SO ₄	67.82/67.86	4.19/4.10	6.14/6.33	
10			211-215	95	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ SO ₅	62.78/62.55	4.38/4.29	6.87/6.63	
11	CH ₃	CH ₃	214-217	92	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ SO ₄	62.96/63.15	4.23/4.24	7.59/7.36	
12	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	202-204	93	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ SO ₄	64.54/64.69	4.96/4.94	6.72/6.86	
13	C ₆ H ₇	C ₆ H ₇	171-173	96	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ SO ₄	66.49/66.04	5.61/5.54	6.54/6.42	
14	C ₆ H ₉	C ₆ H ₉	168-171	96	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ SO ₄	67.43/67.22	6.08/6.07	6.28/6.03	

SA 7719071 SU

Продолжение табл. 1

Опыт	Данные элемент- ного анализа, % (найдено/ вычислено)	ПМР-спектр		
		(R ₁ , R ₂ , S	ДМСО.	δ м.д.)
1	8,39/8,43	0,96 (CH ₃)	2,86 (CH ₂)	2,85 (CH ₂)
2	7,83/7,85	0,71 (CH ₃)	1,27 (CH ₂)	2,61 (CH ₂)
3	7,69/7,85	0,76 (CH ₃)	1,58 (CH)	
4	7,82/7,85	1,10 (CH ₃)		
5	7,39/7,59	0,75 (CH ₃)	1,15 (CH ₂)	2,83 (CH ₂)
6	6,89/6,90	0,78 (CH ₃)	1,10 (CH ₂)	2,79 (CH ₂)
7	7,05/7,38	1,28 (CH ₂)	3,02 (CH)	
8	7,60/7,47	6,93 (C ₃ H ₄)	8,24 (C ₆ H ₅)	
9	6,99/7,25	4,08 (CH ₂)	7,16 (C ₆ H ₅)	
10	7,11/7,59	3,16 (CH ₂)	3,62 (CH ₂)	
11	8,35/8,43	2,77 (CH ₃)		
12	7,29/7,85	1,01 (CH ₃)	3,36 (CH ₂)	3,21 (CH ₂)
13	7,07/7,34	0,73 (CH ₃)	1,47 (CH ₂)	3,22 (CH ₂)
14	6,88/6,90	0,67 (CH ₃)	1,18 (CH ₂)	











SU 1706174 A3

Получение 5-аминонафталин-1-сульфамидов

Таблица 2

Опыт	Исходный 5-алкиминафталин-1-сульфамид (-NR(R ₂))	Количество 5-фталимидо-нафталин-1-сульфамидов, г	Количество гидразинида, мл	5-Аминонафталин-1-сульфамид (-NR(R ₂))	Выход	
					г	%
1		3,7	0,5		2,0	84
2		3,8	0,5		1,9	77
3		4,1	0,5		2,0	73
4		4,1	0,5		2,4	85
5		4,1	0,5		2,6	92
6		4,2	0,5		2,2	75
7		4,6	0,5		2,3	69
8		4,3	0,5		2,8	93
9		4,4	0,5		2,5	80
10		4,3	0,5		2,0*	60

Продолжение табл. 2





Опыт	Исходный 5-фталимидо- нафталин- 1-сульфамид (-NR ₂)	Количество 5- фталимидо- нафталин- 1-сульфами- да, г	Количество гидразингид- рата, мл	5-Аминонафталин- 1-сульфамид (-NR ₂)	Выход	
					г	%
11		3,8	0,5		2,3	90
12		4,1	0,5		2,7	95
13		4,4	0,5		2,5	80
14		4,6	0,5		2,8**	75
15		4,2	0,5		2,8	97

* Выделено в виде солята с метанолом.

** Выделено в виде гидрохлоридов.

Таблица 3

Характеристики 5-аминонафталин-1-сульфамидов

Опыт	R ₁	R ₂	Температура плавления, °С	Выход, %	R*	Брутто-формула	Данные элементного анализа, %		
							С	Н	N
1	H	CH ₃	204-208	84	0,28	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ SO ₂	55,86/55,91	5,18/5,12	11,60/11,85
2	H	C ₂ H ₅	130-133	77	0,45	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ SO ₂	57,70/57,58	5,63/5,64	11,30/11,19
3	H	C ₄ H ₉	115-117	73	0,51	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ SO ₂	60,11/60,41	6,25/6,52	10,14/10,06
4	H	n-C ₆ H ₁₃	138-139	85	0,52	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ SO ₂	60,64/60,41	6,41/6,52	10,25/10,06
5	H	t-C ₄ H ₁₁	213-214	92	0,43	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ SO ₂	60,47/60,41	6,50/6,52	10,29/10,06
6	H	C ₈ H ₁₁	97-98	75	0,53	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ SO ₂	62,06/61,62	6,89/6,89	9,03/9,58
7	H	C ₈ H ₁₇	88-90	69	0,54	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ SO ₂	65,04/64,64	7,80/7,84	8,09/8,37
8	H		233-234	93	0,38	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ SO ₂	63,31/63,13	6,61/6,62	9,25/9,20
9	H		180-184	80	0,52	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ SO ₂	65,38/65,36	5,24/5,16	8,78/8,97
10	H**		140-144	60	0,05	C ₂₆ H ₁₇ N ₃ SO ₃	58,09/57,99	5,40/5,17	13,06/12,68
11	CH ₃	CH ₃	127-128	90	0,56	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ SO ₂	57,71/57,58	5,66/5,64	11,34/11,19
12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	104-107	95	0,69	C ₂₄ H ₁₆ N ₂ SO ₂	60,24/60,41	6,53/6,52	10,17/10,06
13	C ₃ H ₇ **	C ₃ H ₇	143-144	80	0,64	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ SO ₂	62,75/62,72	7,19/7,24	9,30/9,14
14	C ₄ H ₉ **	C ₄ H ₉	133-137	75	0,83	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ SO ₂	58,29/58,29	7,26/7,34	7,65/7,56
15			181-182	97	0,56	C ₂₄ H ₁₆ N ₂ SO ₃	57,72/57,52	5,55/5,52	9,64/9,58

Продолжение табл. 3

Опыт	Данные элементного анализа. % (найдено/вычислено)	ПМР-спектр	
		(R1, R2)	ДМСО, δ (м.д.)
1	13.42/13.57	2.38 (CH ₃)	2.72 (CH ₂)
2	12.88/12.81	0.83 (CH ₃)	1.20 (CH ₂)
3	10.82/11.52	0.64 (CH ₃)	1.48 (CH ₂)
4	10.99/11.52	0.67 (CH ₃)	2.74 (CH ₂)
5	11.51/11.52	1.00 (CH ₃)	2.46 (CH ₂)
6	10.54/10.96	0.66 (CH ₃)	1.07 (CH ₂)
7	9.38/9.58	0.78 (CH ₃)	2.75 (CH ₂)
8	10.02/10.53	1.20 (CH ₃)	1.01 (CH ₂)
9	10.40/10.26	3.95 (CH ₃)	2.89 (CH ₂)
10	9.61/9.67	1.84 (CH ₃)	7.10 (C ₆ H ₆)
11	12.38/12.81	2.69 (CH ₃)	3.12 (OH)
12	11.49/11.52	0.92 (CH ₃)	3.24 (CH ₂)
13	10.37/10.46	0.67 (CH ₃)	1.38 (CH ₂)
14	8.54/8.64	0.68 (CH ₃)	1.20 (CH ₂)
15	10.68/10.97	2.97 (CH ₂)	3.48 (CH ₂)
			3.11 (CH ₂)
			3.20 (CH ₂)

* Хлороформ-этилацетат 2:1

** Сольват с метанолом.

*** Гидрохлорид (количество Cl в опыте 14 9.42/9.56).

SU 1706174 A3